PCT/JP 03/10895

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

22.09.03

REC'D 0 6 NOV 2003

FOT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application: 2002年 8月28日

出願番号

特願2002-249054

Application Number: [ST. 10/C]:

[JP2002-249054]

出 願 人 Applicant(s): 不二製油株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月23日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office



【書類名】

特許願

【整理番号】

PP13280RK

【あて先】

特許庁長官

殿

【国際特許分類】

A23J 3/00

【発明者】

【住所又は居所】

茨城県筑波郡谷和原村絹の台4丁目3番地 不二製油株

式会社つくば研究開発センター内

【氏名】

石本 京子

【発明者】

【住所又は居所】

茨城県筑波郡谷和原村絹の台4丁目3番地 不二製油株

式会社つくば研究開発センター内

【氏名】

斎藤 努

【発明者】

【住所又は居所】

茨城県筑波郡谷和原村絹の台4丁目3番地 不二製油株

式会社つくば研究開発センター内

【氏名】

桐山 俊夫

【発明者】

【住所又は居所】

茨城県筑波郡谷和原村絹の台4丁目3番地 不二製油株

式会社つくば研究開発センター内

【氏名】

岩岡 栄治

【特許出願人】

【識別番号】

000236768

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区西心斎橋2丁目1番5号

【氏名又は名称】

不二製油株式会社

【代表者】

浅原 和人

【電話番号】

0724-63-1564

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

029377

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要



【発明の名称】大豆蛋白の酸性ゲル状食品及びその製造法

【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸性可溶大豆蛋白を4~15重量%含む水溶液又は含アルコール水溶液に対し、

(A) 溶液をpH3~4.5に調整する処理、(B) 1分子内に2つ以上の酸基を有する酸またはその塩を添加する処理、(C) B以外の酸の塩を添加する処理、(D) アニオン性高分子を添加する処理、の(A)、(B)、(C)、(D) いずれか一つ以上の処理を行った後、加熱処理する事を特徴とする大豆蛋白の酸性ゲル状食品の製造法。

【請求項2】

酸性可溶大豆蛋白を4~15重量%含む水溶液又は含アルコール水溶液に対し、

(A) 処理と、(B) 処理、(C) 処理、または(D) 処理の組み合わせ処理を行った後、加熱処理する事を特徴とする請求項1の大豆蛋白の酸性ゲル状食品の製造法。

【請求項3】

酸性可溶大豆蛋白が、pH4.5以下での溶解率が90%以上でかつ、600mmの透過率(蛋白濃度5重量%)が20%T以上である請求項1または2の大豆蛋白の酸性ゲル状食品の製造法。

【請求項4】

(B) に規定の酸またはその塩の添加量が0.1~10mmである請求項1または2の大豆蛋白の酸性ゲル状食品の製造法。

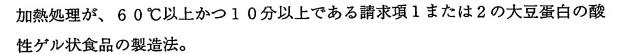
【請求項5】

(C) に規定の塩の添加量が5~200mMである請求項1または2の大豆蛋白の酸性ゲル状食品の製造法。

【請求項6】

アニオン性高分子の添加量が対蛋白 2~30重量%である請求項1または2の大豆蛋白の酸性ゲル状食品の製造法。

【請求項7】



【請求項8】

大豆蛋白含量が4~15重量%、pH3~4.5である酸性のゲル状食品。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、大豆蛋白を含む食品に関し、特に食生活での蛋白摂取の巾を広げる、 大豆蛋白を含む酸性のゲル状食品、なかでもゼリー状のゲル食品及びその製造法 に関するものである。

[0002]

【従来の技術】

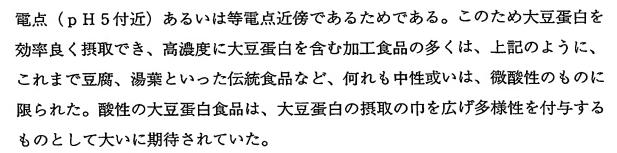
大豆蛋白質は、古くから優れた食品蛋白質源として利用されるばかりでなく、 乳化力、ゲル形成力などの様々な機能特性を備えていることから食品素材あるい は食品改質素材として、食肉製品、水産練り製品、惣菜、パン、製菓、飲料用素 材に幅広く用いられている。また最近では大豆蛋白質が血中コレステロールを減 少させること等が明らかになり、その栄養生理機能が着目されるようになってき た。

[0003]

しかしながら、大豆蛋白質を積極的に摂取するには、これまで豆腐や揚げ、納豆など所謂「おかず」に相当する食品ばかりであった。一部プロティンパウダーやプロティンバーのようなタイプの食品も見られるが、いずれも中性域の食品であり、デザート的な食品は見られず、食する場面は限定されていた。

[0004]

一方pH4.6未満のいわゆる酸性食品(柴崎勲監修:「殺菌・除菌応用ハンドブック」、SCIENCE FORUM、昭和60年発行。p.28)を考えると、使用頻度の高いpH域(pH3.0~4.5)で、大豆蛋白質は溶解しにくく機能特性も発揮しないため使用が制限されている。これは酸性食品のpHが大豆蛋白質の等



[0005]

酸性食品への大豆蛋白質の利用に関する従来の技術は、主に酸性飲料の製造に際し、酸性域での大豆蛋白質の凝集・沈殿を防ぐことを目的にしたものが多い。例えば、ペクチンなどの安定剤(特開昭 5 4 - 5 2 7 5 4)やHLB13以上のショ糖脂肪酸エステルなど乳化剤の添加(特公昭 5 9 - 4 1 7 0 9)などが知られている。しかしながら、この方法は蛋白質素材が他素材と配合されて応用利用される時点のもので、蛋白質自体を溶解状態にするわけではないために、透明感を有するものは得られず、また蛋白素材そのものの乳化力、ゲル形成力などの機能特性は期待できず応用される食品タイプも限られている。

[0006]

一方、酸性での大豆蛋白の溶解性向上の方法として、大豆蛋白質の等電点通過による凝集を抑制する方法(特開平 7 − 16084、特開平 12 − 77)や、等電点以下の酸性域で蛋白の溶解性を高める方法として、特公昭 53 − 19669に開示されている方法もある。後者の方法はpH約2.0~約4.2で固形分含量10~15重量%の範囲内の単離した大豆蛋白質のスラリーを生成し、連続方式でスラリーに温度約120~160℃で加熱処理を施すものである。

[0007]

しかしながら、これらの方法では大豆蛋白質の酸性域での溶解性について問題を残していた。大豆蛋白質スラリーを、pH3.0~3.5に調整して高温加熱処理を施した場合、蛋白分子は分散状態になるものの白濁溶液となり、さらに保存中に蛋白の沈殿が発生し、酸性での蛋白食品、とりわけ酸性蛋白飲料に使用するには適していない。さらにこの方法で得られる白濁した蛋白は、乳化力、ゲル形成力などの機能性が乏しく、通常の分離大豆蛋白に期待される食品改質素材としての利用が著しく制限されるものであった。



またこれ以外に、特公昭55-29654にはフィターゼ処理とpH調整による 分画を組み合わせてpH4.6以下で可溶な画分を単離する溶性蛋白画分の単離 法が開示されている。しかしながら、この方法は分離大豆蛋白を原料として収率 が14%と低く、実用性に乏しいものである。

[0009]

このように、pHが4.6未満である酸性食品で好適に利用できる、pH3.0 ~ 4.5 の範囲で可溶であり、その溶液が外観上好ましい透明性と優れた保存安定性を有し、かつ乳化力、ゲル形成力などの機能性を有した実用的な大豆蛋白質素材はこれまでに得られておらず、ましてや $pH3.0 \sim 4.5$ という酸性の範囲で大豆蛋白のゲル状の食品は全く得られていないのが実情である。

[0010]

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、栄養的に優れた大豆蛋白を摂取するにおいて、食生活のバラエティーを広げる、酸性の大豆蛋白ゲル状食品、なかでもゼリー状食品の提供、及びその製造法を提供しようとするものである。

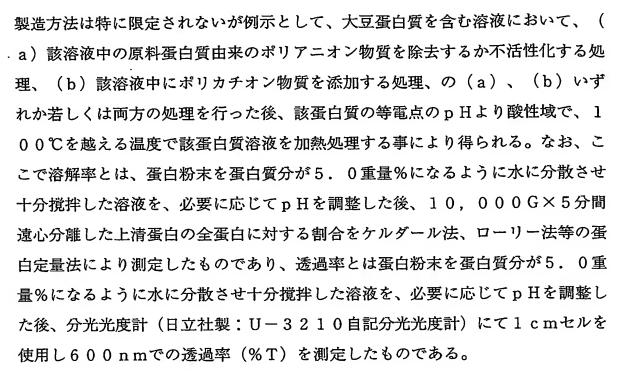
$[0\ 0\ 1\ 1]$

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、鋭意研究を重ねた結果、後述する酸性可溶大豆蛋白を用いることにより、酸性のゲル状食品が得られることを見出し本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、酸性可溶大豆蛋白を4~15重量%含む水溶液又は含アルコール水溶液に対し、(A)溶液をpH3~4.5に調整する処理、(B)1分子内に2つ以上の酸基を有する酸またはその塩を添加する処理、(C)B以外の酸の塩を添加する処理、(D)アニオン性高分子を添加する処理、の(A)、(B)、(C)、(D)いずれか一つ以上の処理を行った後、加熱処理する事を特徴とする大豆蛋白の酸性ゲル状食品の製造法である。

[0012]

本発明に言う酸性可溶大豆蛋白は、pH4.5以下での溶解率が90%以上でかつ、600mの透過率(蛋白濃度5重量%)が20%T以上の大豆蛋白であり、



[0013]

さらに本発明は、その好適な条件として、1分子内に2つ以上の酸基を有する酸またはその塩の添加量を $0.1\sim10$ mMとすること、前記以外の酸の塩の添加量を $5\sim200$ mMとすること、或いはアニオン性高分子の添加量を対蛋白 $2\sim30$ 重量%とすることを選択出来、また加熱処理を、60 C以上かつ10 分以上行う、大豆蛋白の酸性ゲル状食品の製造法であり、得られる酸性ゲル状食品についてである。

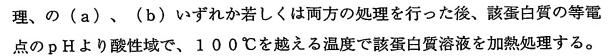
[0014]

【発明の実施の形態】

以下に本発明の好ましい態様を記載する。本発明に用いる酸性可溶大豆蛋白とは、pH4.5以下での溶解率が90%以上で、かつ600nmでの透過率(蛋白5重量%溶液)が20%T以上であればよく、0.22M/TCA可溶化率が20%以下である、グロブリンを主成分とするものが使用できる。

[0015]

この酸性可溶大豆蛋白は例えば以下の方法により得られる。すなわち、大豆蛋白質を含む溶液において、(a)該溶液中の原料蛋白質由来のポリアニオン物質を除去するか不活性化する処理、(b)該溶液中にポリカチオン物質を添加する処



(b) のポリカチオン物質は、キトサンが例示される。(a) のポリアニオン物質の除去若しくは不活性化処理は、フィチン酸の除去若しくは不活性化が例示される。このフィチン酸の除去若しくは不活性化する処理は、フィターゼを作用させる処理、又は2価以上の金属イオンを添加することの、いずれか若しくは両方を行うことが例示される。蛋白質の等電点のpHより酸性域で、100℃を越える温度での加熱処理は、スチームインジェクション処理により行う。

[0016]

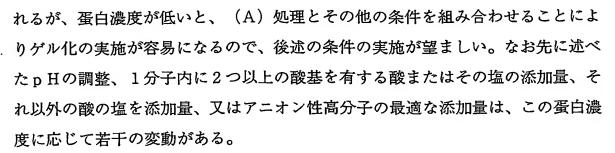
このようにして作製された酸性可溶大豆蛋白の分子は、pH4.5以下の溶液において、等電点以下であるためにプラスの表面電荷を帯びている。このため分子間には、分子表面の正電荷による静電気的反発力が働く。同時に分子間には、分子の疎水性部位間に作用する疎水性引力も働く。酸性可溶大豆蛋白粒子のゲル化は、この静電気的反発力と疎水性引力とのバランスにより制御される。すなわち静電気的反発力が弱まると疎水性の引力が強く作用し、分子が互いに絡み合いゲルの網目構造を形成しこれを加熱する事でゲル化する。静電気的反発力を弱めるには、溶液のpHを蛋白の等電点に近づけて分子表面の正電荷を小さくするか、溶液のイオン強度を強くし電気的反発力を遮蔽すればよい。溶液のpH調整または塩(1分子内に2つ以上の酸基を有する酸の塩を除く)の添加は、こうした目的に適う。

[0017]

或いは又ゲルの網目構造形成には、正電荷を帯びた蛋白分子同士を2価以上の電荷をもつアニオンで架橋する事も有効である。1分子内に2つ以上の酸基を有する酸またはその塩、又はアニオン性高分子の添加がこれに該当する。アニオン性高分子自体のゲル化能の有無は問わない。

[0018]

ゲル化の因子としてはこの他に溶液中の蛋白濃度もある。蛋白濃度が高い程ゲル の網目構造が形成しやすく、又破断強度の大きなゲルになる。例えば本発明にお いて、蛋白濃度が9%を超えていると前述の(A)処理単独で良好なゲルが得ら



[0019]

ゲル化に好適な蛋白濃度、pHと、1分子内に2つ以上の酸基を有する酸またはその塩、それ以外の酸の塩、又はアニオン性高分子の添加量について述べると、蛋白濃度としては、固形分4~15重量%の範囲であり、好ましくは5~13重量%の範囲である。4%未満でも条件によりゲル化するが、破断強度が25gf/cm²より小さい弱いゲルとなる。また15重量%より上では、蛋白溶液の粘度が高くなるためその後の作業性が悪くなる。ゲル化に適した塩(1分子内に2つ以上の酸基を有する酸の塩は除く)の濃度は5~200mMであり、より好ましくは、10~100mMである。100mMを超えると塩による呈味が強くなるため、風味付けに工夫を要する。なお、ここでの塩とは、1分子内に2つ以上の酸基を有する酸を除けば、ナトリウム、カリウムなど一般的な塩が使用可能で、アニオンにもカチオンにも特に制限はなく、弱酸の塩、強酸の塩いずれも可能である。特に弱酸の塩の場合はpHをアルカリ側に調整する効果もある。

[0020]

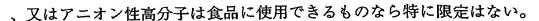
ゲル化に適した 1 分子内に 2 つ以上の酸基を有する酸またはその塩とは典型的には、ヘキサメタ燐酸、ポリ燐酸、フィチン酸等及びその塩が挙げられ、その添加量として、 $0.1\sim10$ mMが適当で、より好ましくは、 $0.5\sim5.0$ mMの添加が良い。

[0021]

ゲル化に適したアニオン性高分子の添加量は、対蛋白2~30重量%であり、 好ましくは7~15%である。アニオン性高分子には、ペクチンや水溶性大豆多 糖類などの天然高分子性のポリアニオンが好適に用いられる。

[0022]

1分子内に2つ以上の酸基を有する酸もしくはその塩、またはそれ以外の酸の塩



[0023]

酸性可溶大豆蛋白の溶液は、含アルコール水溶液でも良い。アルコール含量は 1~50重量%である。好ましくは5~25重量%で、25重量%を超えると歪み率が20%未満のもろいゲルになる。アルコールは食品に使用でき、酸性可溶大豆蛋白が溶解するものなら特に限定はないので、各種種類を好適に用いることができる。

[0024]

加熱は、60 ℃以上で、好ましくは70 ℃以上がよい。加熱時間は10 分以上で好ましくは20 分以上がよい。長い程、破断強度の大きい強いゲルになる。レトルト加熱でも可能である。こうして得られたゲルは、破断強度が $25 \sim 200$ g f $/ \text{cm}^2$ 、歪み率が $20 \sim 80$ %であり、これは市販のゲル状食品であるプリン、ゼリー、ババロア、絹こし豆腐などと同等のレベルである。

[0025]

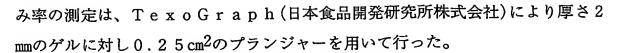
本願発明では、ゲル状食品が酸性可溶大豆蛋白自体がゲル化する事で生成され、ゲル化に格別の増粘剤やゲル化剤を必要としない特長がある。もちろん、寒天やゼラチンといったゲル化剤、ローカストビーンガムやグアーガムといった増粘剤の併用を行うことも可能である。また、本願発明によるゲル状食品は、酸性で溶解性の高い大豆蛋白を用いることにより、豆腐やプリンといった不透明なゲル食品でなく、ゼリーのような透明感のあるゲル食品が得られることも特徴である。なお本発明により、プリンのような透明性の乏しいゲル状食品を作製することは何の問題もない。

【0026】〈破断強度〉

本発明で用いる破断強度は、ゲルの強さの尺度でありTexoGraph(日本食品開発研究所株式会社)を用いて測定した。測定は厚さ<math>2mmのゲルに対し0.2 $5cm^2$ のプランジャーを用いて行った。

【0027】〈歪み率〉

本発明で用いる歪み率はサンプルの厚さに対する破断点の厚さで表され、くずれにくさの指標となる。歪み率の大きなゲルは弾力があり、小さなゲルは脆い。歪



【0028】〈ゲルの透過率〉

本発明で得られたゲルの透過率は、加熱前の蛋白質の溶液状態で厚さ1cmのセルに入れ、各実施例に所定の加熱を行いゲル化させたものを、分光光度計にて600mの透過率(%T)を測定した。

[0029]

【実施例】

以下に実施例をあげて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例示に よって制限されるべきものではない。なお、例中の%表示は特に明示しない限り 、重量基準を意味する。

【0030】〈製造例〉

〔酸性可溶大豆蛋白〕

大豆を圧扁し、n-ヘキサンを抽出溶媒として油を抽出分離除去して得られた低 変性脱脂大豆(窒素可溶指数(NSI):91)5kgに35kgの水を加え、 希水酸化ナトリウム溶液でpH7に調整し、室温で1時間攪拌しながら抽出後、 4,000Gで遠心分離しオカラおよび不溶分を分離し、脱脂豆乳を得た。この 脱脂豆乳をリン酸にてpH4.5に調整後、連続式遠心分離機(デカンター)を 用い2,000Gで遠心分離し、不溶性画分(酸沈殿カード)および可溶性画分 (ホエー)を得た。酸沈殿カードを固形分10重量%になるように加水し酸沈殿 カードスラリーを得た。これリン酸でpH4.0に調整後、40℃になるように 加温した。この溶液に固形分あたり 8 unit相当のフィターゼ(新日本化学工業社 製「スミチームPHY」)を加え、30分間酵素作用を行った。反応後この酵素 作用物(フィチン酸含量 0.04 重量%/固形分、TCA可溶化率は実質的に変 化なし) にキトサン (焼津水産化学工業社製「キトサンLL」) を1.0 重量% 添加した。十分撹拌し、pH3.5に調整して連続式直接加熱殺菌装置にて12 0℃15秒間加熱した。これを噴霧乾燥し酸性可溶大豆蛋白粉末1.5kgを得 た。この蛋白の溶解率は100%、透過率は80%Tであった。この製造例で得 た酸性可溶大豆蛋白を用いて以降の実施例の実験を行った。



〔実施例1〕

[0032]

[実施例2]

製造例で得た酸性可溶大豆蛋白の固形分12重量%の水溶液を水酸化ナトリウムでpH4に調製し、スクラロース(三栄源エフ・エフ・アイ株式会社)を0.02%とマスカットフレーバー(アイ・エフ・エフ日本株式会社)を0.2%添加し均質になるまで撹拌後、8000恒温槽中で1時間加熱したところ、破断強度が120gf/cm20がルが得られた。得られたゲルは、透明感があり、その透過率は65%Tであった。

[0033]

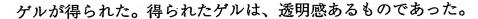
[比較例1]

市販の大豆蛋白(フジプロE:不二製油(株)製)の固形分9重量%の水溶液のpHをリン酸でpH4、pH3、pH2に調製した。これらに塩化ナトリウムを0、25、50、75、100、125、150、175 mMになるよう添加し、均質になるまで撹拌後、80 C の恒温槽中で30 分加熱したが、溶液状態のままかまたは凝集を起こし、いずれの条件でもゲル化しなかった。

[0034]

〔実施例3〕

市販の白ワイン(アルコール分 $11\sim12\%$)に製造例で得た酸性可溶大豆蛋白を固形分9重量%になるよう溶解させ、これを水酸化ナトリウムでpH3.9に調整し、80%の恒温槽中で1時間加熱したところ、破断強度 $100gf/cm^2$ の



[0035]

£.,

[実施例4]

製造例で得た酸性可溶大豆蛋白の固形分 9 重量%の水溶液を水酸化ナトリウムで pH4 に調製し、これに 2 価以上の塩であるヘキサメタリン酸ナトリウムの 2 % 水溶液を 1. 4 mMになるよう添加し、均質になるまで撹拌した。これを 80 $\mathbb C$ の 恒温槽中で 1 時間加熱したところ、破断強度が 90 $\mathbb C$ \mathbb

[0036]

[実施例5]

製造例で得た酸性可溶大豆蛋白の固形分 9 重量%の水溶液を水酸化ナトリウムで pH4 に調製し、これに 2 価以上の酸であるフィチン酸の 2 %水溶液を $1.0\,\mathrm{mM}$ になるよう添加し、均質になるまで撹拌した。これを $8.0\,\mathrm{C}$ の恒温槽中で $1\,\mathrm{He}$ 間 加熱したところ、破断強度が $9.0\,\mathrm{g}$ f $/\mathrm{cm}^2$ のゲルが得られた。得られたゲルは、透過率が $5.0\,\mathrm{\%}$ T であった。

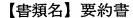
[0037]

〔実施例6〕

製造例で得た酸性可溶大豆蛋白の固形分 7 重量%の p H 3.5 の水溶液に、アニオンポリマーである水溶性大豆多糖類(不二製油株式会社 ソヤファイブ)の 1 5 %水溶液を 1.0 %添加し、均質になるまで撹拌した。これを 80 $\mathbb C$ の恒温槽中で 1 時間加熱したところ、破断強度が 90 $\mathbb G$ $\mathbb G$

【発明の効果】

本発明により、 $pH3\sim4.5$ である酸性の大豆蛋白によるゲル状食品を提供できるようになった。



【要約】

【課題】本発明は、食生活において大豆蛋白の摂取のバラエティーを広げるため、大豆蛋白を含む食品として酸性でゲル状の食品、なかでも特徴的にはゼリー状の透明感のある食品を提供することを目的とする。

【解決手段】本文に規定の酸性可溶大豆蛋白を用い、蛋白の水溶液またはアルコール含有水溶液をpHを3~4.5とし、これに1分子内に2つ以上の酸基を有する酸またはその塩を添加またはそれ以外の酸の塩を添加等を行った上、加熱してゲルを形成させ、食品として好ましいゼリー的な食品を始め、酸性のゲル状食品を得る。

【選択図】なし。

認定・付加情報

特許出願の番号 特願2002-249054

受付番号 50201280017

書類名 特許願

担当官 第五担当上席 0094

作成日 平成14年 8月29日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 8月28日

特願2002-249054

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000236768]

1. 変更年月日

1993年11月19日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府大阪市中央区西心斎橋2丁目1番5号

不二製油株式会社 氏 名